

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 89123615.0

51 Int. Cl.⁵: **B29B 13/10, B29B 9/12, B29B 9/00, //B29K71/00**

22 Anmeldetag: 21.12.89

30 Priorität: 31.12.88 DE 3844457

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 11.07.90 Patentblatt 90/28

84 Benannte Vertragsstaaten:
 AT CH DE FR GB IT LI

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
 Postfach 80 03 20
 D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

72 Erfinder: **Lücke, Andreas, Dr.**
 Ober dem Mühlweg 4
 D-6251 Waldbrunn 5(DE)
 Erfinder: **Steidl, Dieter**
 Ulmenstrasse 8
 D-6238 Hofheim am Taunus(DE)

54 **Feinkörniges Polyetherketonpulver, Verfahren zur dessen Herstellung und dessen Verwendung.**

57 Feinkörniges Polyetherketonpulver, das eine Korngröße mit einem d_{50} -Wert von kleiner oder gleich $40 \mu\text{m}$ und eine Kornverteilungsbreite kleiner oder gleich $55 \mu\text{m}$ aufweist, wird durch Kaltmahlen von grobkörnigem Polyetherketon in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle erhalten, die mit einer von Gasstrahlen beaufschlagten Mahlkammer (2), einer Mahlgutaufgabeeinrichtung, einem Sichter (5) zur Trennung von Grob- (11) und Feingut (10) und einem Sumpf (3) unterhalb der Mahlkammer für zudosiertes Mahlgut und vom Sichter zurückströmendes Grobgut versehen ist, wobei das Mahlgut und das vom Sichter zurückströmende Grobgut durch ein kryogenes Kältemittel gekühlt wird.

Die auf diese Weise erhaltenen Pulver werden zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen oder von Composites verwendet.

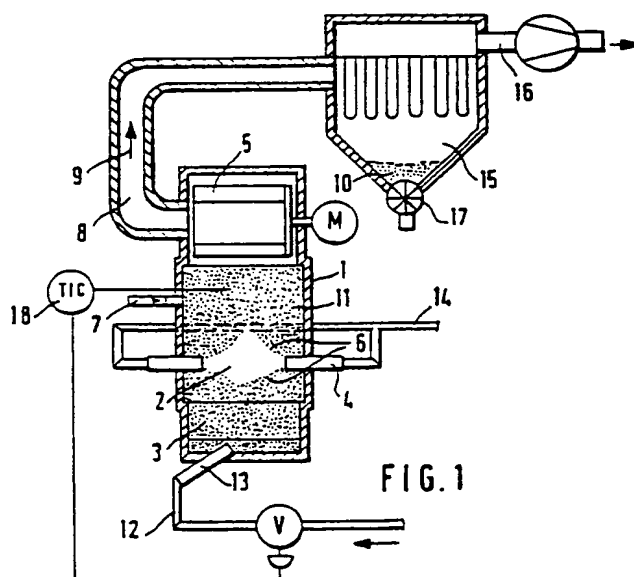


FIG. 1

Feinkörniges Polyetherketonpulver, Verfahren zur dessen Herstellung und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft ein feinkörniges Polyetherketon, seine Herstellung in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle, und die Verwendung des Pulvers insbesondere zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen.

Polyetherketone sind Polymere, die durch nukleophile oder elektrophile Kondensation erhalten werden. Sie sind in außerordentlich vielen Variationen ausführlich beschrieben sowohl im Hinblick auf ihren Aufbau, ihre Herstellung als auch ihre Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten. Die Polyetherketone sind insbesondere ihres herausragenden Eigenschaftsprofils wegen vom Fachmann hoch geschätzt. Sie sind hochtemperaturbeständig, haben sehr gute mechanische Eigenschaften und sind außerordentlich beständig gegenüber chemischen und Umwelteinflüssen. Sie besitzen aber den Nachteil, daß es schwierig ist, sie als fein gekörntes Pulver zu erhalten. Es ist daher auch nicht möglich, rißfreie, gleichmäßige und insbesondere glatte Beschichtungen, beispielsweise Metalloberflächenbeschichtungen, durch Flammbeschichtung zu erhalten. Die bekannten Polyetherketonpulver oder Körner sind aber auch für andere Verfahren und Zwecke wie z. B. elektrostatische Sprühbeschichtung, Wirbelsintern, Ramextrusion, zur Herstellung von gepreßten Composites u.s.w. oft nicht fein genug. Teilweise sind die bekannten Pulver auch nadelförmig und neigen deshalb zum Verfilzen.

Kürzlich wurde ein Verfahren zum Pulverisieren von PEEK bekannt, das die Herstellung von Pulvern mit 97 %igem Anteil von Korngrößen unter 20 µm erlauben soll ("Plastics Engineering", 44 (1988) Heft 9, S. 63). Eigene Versuche haben jedoch gezeigt, daß die dort gemachten Angaben nicht ausreichen, das Verfahren nachzuarbeiten bzw. zu einem Pulver dieser Feinheit zu kommen.

Im Handel erhältliche Polyetherketone @VICTREX PEEK 150 und VICTREX PEEK 450 PF weisen Korngrößen von ca. 100 µm auf. Die Größe des Korn und die relativ breite Korngrößenverteilung dieser Produkte sind jedoch nachteilig. Daher werden bei der Pulverbeschichtung von Metallen oder bei Sinterprozessen keine zufriedenstellenden Ergebnisse erzielt.

Aufgabe der Erfindung ist es, die erwähnten Nachteile zu überwinden und ein fein gekörntes Polyetherketonpulver mit erhöhter Spherizität und ein Verfahren zur dessen Herstellung zur Verfügung zu stellen.

Eine weitere Aufgabe besteht darin zu erreichen, daß das gekörnte Polyetherketonpulver weitgehend frei von Abrieb aus der Mahlvorrichtung ist. Dies ist besonders wichtig für eine einwandfreie Oberflächenbeschaffenheit der Beschichtungen.

Gegenstand der Erfindung ist ein feinkörniges Polyetherketonpulver, das eine mittlere Korngröße (d_{50} -Wert) von kleiner oder gleich 40 µm, bevorzugt kleiner oder gleich 30 µm, insbesondere kleiner oder gleich 20 µm aufweist. Weitere Kenngrößen, die für die Charakterisierung des Pulvers wichtig sind, sind der d_{90} -Wert, der kleiner oder gleich 70 µm, vorzugsweise kleiner oder gleich 50 µm ist und der d_{10} -Wert, der kleiner oder gleich 15 µm, vorzugsweise kleiner oder gleich 10 µm ist. Hieraus ergibt sich die Verteilungsbreite, die sich aus der Differenz von d_{90} minus d_{10} errechnen läßt. Sie weist Werte von kleiner oder gleich 55 µm, vorzugsweise kleiner oder gleich 40 µm, insbesondere kleiner oder gleich 20 µm auf. Die Verteilungsbreite charakterisiert die Breite der Kornverteilung in den Pulvern; je kleiner der Wert ist, desto besser ist die Verarbeitbarkeit und somit die Struktur des erhaltenen Formstücks.

Der Begriff Polyetherketone schließt alle Polymere ein, die wiederkehrende Einheiten



besitzen. Diese Einheiten sind auf verschiedene Art untereinander, im allgemeinen in p-Stellung, verknüpft. Gemäß dem allgemeinen Sprachgebrauch bezeichnet man die erste Einheit als "E" (-Ether) und die zweite Einheit als "K" (-Keton). So wird das früher erwähnte Polyetherketon als PEEK ausgewiesen. Bevorzugte Polyetherketone gemäß der Erfindung sind solche vom Typ PEK und PEKK, besonders bevorzugt ist PEEKK. Diese Polymere können aber auch andere, sich wiederholende Einheiten als Copolymerbausteine enthalten, ausgewählt aus der Gruppe EKEEK, EEK, EEKK, EKK; in der Regel aber in Mengen von nicht mehr als 40%, bevorzugt nicht mehr als 20% und besonders bevorzugt nicht mehr als 5 Mol-%.

Im Hinblick auf die vielseitige Einsetzbarkeit der Polyetherketonpulver entsprechend der vorliegenden Erfindung können die Pulver einen Schmelzflußindex MFI von 400 bis 1,0 g, gemessen bei 400 °C in 10 Minuten (ASTM D 1238) haben. Ihr Schmelzpunkt liegt im allgemeinen über 250 °C, vorzugsweise über 300 °C und insbesondere über 350 °C und ihr Erweichungspunkt im allgemeinen über 130 °C.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung der feinkörnigen Polyetherketonpulver, bei dem grobkörniges Polyetherketon in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle mit einer

von Gasstrahlen beaufschlagten Mahlkammer (2), einer Mahlgutaufabeeinrichtung, einem Sieb (5) zur Trennung von Grob- (11) und Feingut (10) und einem Sumpf (3) unterhalb der Mahlkammer für zudosiertes Mahlgut und vom Sieb zurückströmendes Grobgut, kalt gemahlen wird, wobei das Mahlgut und das vom Sieb zurückströmende Grobgut durch ein kryogenes Kältemittel gekühlt wird.

5 Strahlmühlen sind seit langem bekannte Zerkleinerungsmaschinen, in denen die zu zerkleinernden Teilchen durch Gasströme beschleunigt und durch Zusammenprall zerkleinert werden. Es gibt eine Anzahl unterschiedlicher Strahlmühlenkonstruktionen. Sie unterscheiden sich durch die Art der Gasführung, durch die Art des Aufprallens der Teilchen gegeneinander oder auf eine Prallfläche und dadurch, ob die zu zerkleinernden Teilchen im Gasstrahl mitgeführt werden oder ob der Gasstrahl auf die Teilchen auftrifft und

10 sie mitreißt. Als Mahlgas wird gewöhnlich Luft oder Heißdampf verwendet.

Bei der Fließbett-Gegenstrahlmühle treffen freieexpandierende Gasstrahlen in einer Mahlkammer aufeinander, in welcher sich das Mahlgut in Form eines Fließbettes befindet. Die Vermahlung erfolgt hierbei praktisch ausschließlich durch Aufeinanderprall der Mahlgutteilchen gegeneinander, die Vermahlung ist somit nahezu verschleißfrei. Der Fließbett-Gegenstrahlmühle ist ein Sieb zugeordnet, in welchem das

15 gewonnene Feingut vom noch nicht genügend zerkleinerten Grobgut abgetrennt wird. Das Grobgut wird in die Mahlkammer zurückgeführt.

Viele Stoffe, beispielsweise Kunststoffe, lassen sich wegen ihrer Zähigkeit nur schlecht oder überhaupt nicht auf feine Korngrößen vermahlen. Durch Kältezufuhr und die dadurch bewirkte Versprödung der Werkstoffe lassen sich die Mahleigenschaften derartiger zäher Werkstoffe verbessern. Bei Strahlmühlen kühlt

20 man deshalb den Treibgasstrom ab, wie es beispielsweise in der DE-OS 21 33 019 beschrieben ist. Die Abkühlung des Treibgasstromes ermöglicht es, Materialien zu mahlen, die unter normalen Bedingungen in Strahlmühlen nicht mahlbar wären. Trotz intensiver Abkühlung, beispielsweise mit flüssigem Stickstoff, und trotz der Eigenabkühlung des Treibgasstromes infolge seiner Expansion, läßt die erreichbare Verbesserung der Mahlbarkeit jedoch sehr zu wünschen übrig. Zwar lassen sich feine Korngrößen erreichen, jedoch nur

25 mit einem überaus hohen Zeit- und Energieaufwand.

Das Verfahren gemäß der Erfindung löst daher die Aufgabe, bei geringem Bedarf an Energie und Kältemittel die Feinstzermahlung von Polyetherketonen auf bisher praktisch nicht erreichbare feinste Korngrößen bei wesentlicher Durchsatzsteigerung zu ermöglichen. Hierbei wird nicht der Treibgasstrom, sondern das umlaufende Grobgut mit einem kryogenen Kältemittel gekühlt. Die Maßnahme gemäß der

30 Erfindung bewirkt eine sprunghafte Verbesserung der Mahlergebnisse, wie aus den in der Tabelle aufgeführten Ergebnissen ersichtlich ist.

Durch das Verfahren gemäß der Erfindung läßt sich auf Fließbett-Gegenstrahlmühlen eine beträchtliche Durchsatzsteigerung gegenüber der Mahlung unter Normalbedingungen erreichen. Mit Polyetherketonen lassen sich Teilchen höchster Feinheit mit entsprechender Oberflächenvergrößerung und glatter Oberflächenstruktur herstellen. Das Endprodukt wird gut rieselfähig und besitzt ein hohes Schütt- und Rüttgewicht.

35 Als Kältemittel kommen in erster Linie verflüssigte Gase, insbesondere Stickstoff, infrage, aber auch Kohlendioxid. Diese können im einfachsten und in vielen Fällen zweckmäßigsten Fall direkt in den Sumpf der Mühle eingespeist werden. Selbstverständlich ist auch eine indirekte Kühlung des Grobgutes möglich. Eine indirekte Kühlung kann auch durch andere Kältemittel, beispielsweise Solebäder, erfolgen.

40 Einige Ausführungsbeispiele der Erfindung sollen anhand der beigefügten Zeichnungen erläutert werden:

Es zeigen:

Fig.1 eine Fließbett-Gegenstrahlmühle in schematischer Form,

Fig.2 die Kühlung des Sumpfes der Fließbett-Gegenstrahlmühle von Fig.1,

45 Fig.3. eine Mischform aus direkter und indirekter Kühlung des Sumpfes

Fig.4 eine Ausführungsform ähnlich Fig.3, jedoch mit ausschließlich direkter Kühlung

Fig.5 eine direkte Kühlung des zurückströmenden Grobgutes außerhalb des Sumpfes der Mühle,

Fig.6 eine indirekte Kühlung des zurückströmenden Grobgutes außerhalb des Sumpfes der Mühle.

50 In der nachfolgenden Beschreibung sind für gleiche Teile in allen Figuren die gleichen Bezugszeichen verwendet worden.

Fig.1 zeigt eine Fließbett-Gegenstrahlmühle in schematischer Form. Die Mühle besteht aus einem Gehäuse 1, welches die Mahlkammer 2 und den Sumpf 3 umfaßt. Das Treibgas tritt durch die Düsen 4 in die Mahlkammer 2 ein. An das Gehäuse 1 schließt sich der Sieb 5 an. Das zu mahlende Grobgut befindet sich in Form eines Fließbettes 6 in der Mahlkammer. Das Mahlgut wird durch die Schleuse 7

55 zudosiert. Das im Sieb 5 abgetrennte Feingut 10 wird durch den Feingutaustritt 8 abgezogen, wie durch den Pfeil 9 angegeben, und der Filteranlage 15 zugeführt. Diese besitzt einen Stutzen 16 für das Abgas und eine Entnahmeschleuse 17 für das gewonnene Feingut 10. Das Grobgut 11 strömt vom Sieb 5 zurück in die Mahlkammer 2. Das Treibgas, mit dem die Düsen 4 beaufschlagt werden, wird durch die Zufuhrleitung

14 herbeigeführt.

Erfindungsgemäß wird das sich im Sumpf 3 der Mühle befindende Grobgut durch flüssigen Stickstoff abgekühlt. Dieser wird durch die Leitung 12 und den porösen Eintragskörper 13 eingeleitet. Poröse Eintragskörper eignen sich besonders für kleine Mühlen. Für Mühlen mit größeren Durchmessern sind
 5 andere Eintragsysteme, beispielsweise Düsenplatten, vorzuziehen, um den Stickstoff möglichst feinzerteilt eintragen zu können. Die Stickstoffzufuhr durch die Leitung 12 und den porösen Eintragskörper 13 erfolgt in Abhängigkeit von der Temperaturregelung 18. Die Mahlgutaufgabe durch die Schleuse 7 kann auch direkt in den Sumpf 3 erfolgen. Die Feinfraktion des Feingutes 10 wird durch die Drehzahl des Siebers 5 bestimmt. Das vom Sieber 5 zurückströmende Grobgut 11 bildet zusammen mit dem aus der Schleuse 7
 10 eintretenden Mahlgut das Fließbett 6. Der durch den porösen Eintragskörper 13 eintretende flüssige Stickstoff verdampft und kühlt den Sumpf der Mühle, d.h. das vom Sieber 5 zurückströmende Grobgut 11 und gegebenenfalls frisch aufgegebenes Mahlgut. Der verdampfte kalte Stickstoff zieht nach oben durch das Gut ab und tritt in die Mahlzone ein. Kaltgas, Grobgut und Mahlgut bilden unterhalb der Mahlkammer 2 im Sumpf 3 eine erste Fließbettzone.

15 Fig. 2 zeigt in schematischer Form den unteren Teil der Fließbett-Gegenstrahlmühle von Fig. 1, jedoch mit der Schleuse 7 für das Mahlgut direkt am Sumpf 3 angeordnet. Die Pfeile 19 verdeutlichen das nach oben zum Sieber hin abziehende Gemisch aus Kaltgas, Treibgas, Grobgut und Feingut.

Fig. 3 zeigt eine Variante mit indirektem und direktem Wärmeaustausch zwischen zugeführtem Stickstoff und Mahlgut.

20 Die Zufuhr des flüssigen Stickstoffes erfolgt durch die Leitungen 20 und 21. Der durch die Leitung 21 eintretende flüssige Stickstoff gelangt in ein an den Stirnflächen geschlossenes doppelwandiges Rohr 22. Dieses doppelwandige Rohr 22 besitzt nach innen gerichtet Austrittsöffnungen 23. Der gesamte untere Teil des Mühlengehäuses ist ebenfalls als doppelwandige Kammer 24 ausgebildet. In sie mündet die Leitung 20. Die Kammer 24 besitzt im Sumpf 3 angeordnete Austrittsöffnungen 25 für den durch die Leitung 20
 25 zugeführten Stickstoff. Das vom Sieber zurückströmende Grobgut 11 wird daher zunächst in dem Bereich zwischen dem doppelwandigen Rohr 22 und der Kammer 24 indirekt gekühlt. Anschließend erfolgt eine direkte Kühlung durch den aus den Austrittsöffnungen 23 und 25 austretenden Stickstoff.

Je nach Betriebsweise kann dieser noch flüssig oder bereits gasförmig sein.

Fig. 4 zeigt eine Ausführungsform ähnlich Fig. 2, jedoch mit einem verlängerten Sumpf 3. Durch eine
 30 rohrförmige Schürze 26 wird hierbei dem Grobgut 11 und dem Kaltgas eine bestimmte Strömungsform aufgeprägt. Die Schürze 26 trennt die Mahlkammer in einen zentralen Schacht 37, wo der Mahlvorgang stattfindet, und in einen ringförmigen Schacht 38 für das zurückströmende Grobgut. Die Zufuhr des flüssigen Stickstoffes erfolgt an zwei Stellen, nämlich durch die Leitung 12a direkt in den Sumpf 3 und durch die Leitung 12b in ein Einsprühsystem 39 im ringförmigen Schacht 38. Der durch die Leitung 12b
 35 eingeleitete Stickstoff kühlt demnach unmittelbar das vom Sieber zurückströmende Grobgut.

Fig. 5 zeigt eine Variante mit direktem aber externen Wärmeaustausch zwischen Kältemittel und Grobgut. Das im extern angeordneten Sieber 5 abgetrennte Grobgut gelangt durch die Leitung 27 in den Filter 28. Durch Leitung 29 zieht das Abgas ab, während das Grobgut zusammen mit gegebenenfalls durch
 40 die Leitung 30 zudosiertem Mahlgut in eine Wirbelschnecke 31 eintritt. Die Wirbelschnecke 31 wird mit flüssigem Stickstoff beaufschlagt, der durch die Leitung 32 eintritt. Das Gemisch aus abgekühltem Grobgut und verdampftem Stickstoff strömt durch die Leitung 33 in den Sumpf 3.

Fig. 6 zeigt eine Variante der Ausführungsform gemäß Fig. 5. Das Grobgut aus dem Filter 28 und gegebenenfalls Mahlgut aus der Leitung 30 treten hierbei in einen Wärmeaustauscher 35 ein. Von dort gelangen sie, indirekt gekühlt, in den Sumpf 3. Die Kühlung erfolgt durch flüssigen Stickstoff, der durch die
 45 Leitung 34 in den Wärmeaustauscher 35 eingeleitet wird. Der verdampfte gasförmige Stickstoff gelangt dann durch die Leitung 36 als Kaltgas ebenfalls in den Sumpf 3, wo eine anschließende weitere direkte Kühlung stattfindet.

Es bestehen auch zahlreiche weitere Möglichkeiten für die Abkühlung des vom Sieber zurückströmenden Grobgutes durch ein Kältemittel. Beispielsweise können auch mehrere Mahlzeiten mit Sumpf in Form
 50 einer Kaskade hintereinander geschaltet werden. Hierbei wird das aus der Mahlzone austretende Gemisch aus Feingut und Grobgut in einem Filter vom Abgas abgetrennt und der nächsten Mahlzone zugeführt. Der unter jeder Mahlzone befindliche Sumpf wird hierbei gemäß der Erfindung gekühlt. Erst der letzten Stufe wird ein Sieber zugeordnet.

Die feinkörnigen Polyetherketone gemäß der Erfindung können vorteilhaft zur Beschichtung von
 55 Oberflächen beispielsweise durch Flammbeschichtung, elektrostatische Sprühbeschichtung, Wirbelsintern oder Ramextrusion, verwendet werden. Darüberhinaus eignen sie sich hervorragend für Sinterprozesse, beispielsweise zur Herstellung von gepreßten Composites.

Beispiele:

Als Ausgangspunkt wurde für die Versuche ein Polyetheretherketonketon (PEEKK) mit einem Schmelzflußindex MPI von 15 g (400 ° C/10 min) verwendet. Die Korngrößen dieses Ausgangsmaterials sind in der Tabelle aufgeführt. Als Vergleich dienten ferner zwei handelsübliche Polyetherketone der Fa. ICI unter der Bezeichnung Victrex PEEK 150 P und Victrex PEEK 450 PF (V1 bzw. V4 und V5). Die Beispiele 2 und 3 stellen erfindungsgemäße Beispiele dar.

Die Korngrößenanalyse wurde in einer Suspension aus Feststoff, Wasser und Netzmittel auf Basis von Nonylphenolpolyglykolether mit einem handelsüblichen Lasergranulometer (Hersteller: Fa Cilas, 91460 Marcousse, Frankreich) ermittelt. Als repräsentative Werte wurden die d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werte ausgewählt. Zum Beispiel bedeutet der d_{10} -Wert von 6,4 μm in Beispiel 2, daß 10 % des Endproduktes eine Teilchengröße unter 6,4 μm aufweisen. Beispiele 2 und 3 unterscheiden sich in Bezug auf die Sichterzahl und Produktdurchsatzmenge.

Beispiele	V1	2	3	V4	V5
Produkt	PEEKK*	PEEKK	PEEKK	VICTREX 150P	VICTREX 450 PF
Düsen-Anzahl	-	3	3	-	-
Düsen-Winkel (°)	-	120	120	-	-
-Durchmesser (mm)	-	8	8	-	-
Sichterzahl (min ⁻¹)	-	4 500	3 000	-	-
Durchsatzmenge-Gas (m ³ /h)	-	813	813	-	-
Durchsatzmenge-Produkt (kg/h)	-	5	7,5	-	-
Mahlruck (bar)	-	6	6	-	-
Laufzeit (min)	-	120	120	-	-
Sumpfkühlung (° C)	-	- 40	- 40	-	-
Korngrößen:					
d_{10} (μm)	35	6,4	11,7	32	20,2
d_{50} (μm)	350	16,1	24,7	100	46,8
d_{90} (μm)	1 200	31,2	42,5	160	82,6
Verteilungsbreite:					
$d_{90} - d_{10}$ (μm)	1 165	24,8	30,8	128	62,4

*Ausgangsmaterial

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Verteilungsbreite sinkt, wenn die Sichterzahl erhöht und der Produktdurchsatz sinkt, d. h. in Beispiel 2 wird ein Produkt mit einer gleichmäßigen Korngrößenbeschaffenheit erhalten. Ein weiterer Vorteil dieser Polyetherketonpulver ist die weitgehend sphäroidale Form der PEK-Partikel. Die erhöhte Sphärität der Partikel bewirkt eine verbesserte Rieselfähigkeit gegenüber den bisher bekannten Verfahren. Die Rieselfähigkeit ist wichtig für den gleichmäßigen Auftrag in der Anwendung, z. B. bei der Metallbeschichtung. Durch die Agglomerationsneigung der bekannten Pulver können sich bei den bisher bekannten Mahlverfahren ungleichmäßige Oberflächen ausbilden. Eine gleichmäßige Oberfläche ist aber Voraussetzung für die Güte der Oberfläche. Bisher konnten nur rissige Oberflächen erhalten werden, während man mit dem Polyetherketonpulvern gemäß der Erfindung glatte Oberflächen erhält.

Ansprüche

1. Feinkörniges Polyetherketonpulver, dadurch gekennzeichnet, daß die Korngröße einen d_{50} -Wert von kleiner oder gleich 40 μm aufweist und die Kornverteilungsbreite kleiner oder gleich 55 μm ist.
2. Polyetherketonpulver nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der d_{50} -Wert kleiner oder gleich 30, insbesondere kleiner oder gleich 20 μm und die Kornverteilungsbreite kleiner oder gleich 40, insbesondere kleiner oder gleich 20 μm ist.
3. Polyetherketonpulver nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyetherketon einen Schmelzflußindex von 400 bis 1,0 g (400 ° C/10 min) aufweist.
4. Polyetherketonpulver nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,

daß das Polyetherketon ausgewählt ist aus der Gruppe PEK, PEEK, PEEKK, PEKK oder einer Mischung daraus.

5. Polyetherketonpulver nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyetherketone Co-Kondensate sind, die bis zu 40 Mol-%, vorzugsweise bis zu 20 mol-% und insbesondere bis zu 5 Mol-% andere Einheiten, ausgewählt aus der Gruppe EKEEK, EEK, EEKK, EKK enthalten.

6. Verfahren zum Kaltmahlen von grobkörnigem Polyetherketon in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle mit einer von Gasstrahlen beaufschlagten Mahlkammer (2), einer Mahlgutaufgabeeinrichtung, einem Sieb (5) zur Trennung von Grob- (11) und Feingut (10) und einem Sumpf (3) unterhalb der Mahlkammer für zudosiertes Mahlgut und vom Sieb zurückströmendes Grobgut, dadurch gekennzeichnet, daß das Mahlgut und das vom Sieb zurückströmende Grobgut durch ein kryogenes Kältemittel gekühlt wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das kryogene Kältemittel in feinzerteilter Form mit dem Grobgut in Berührung gebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das kryogene Kältemittel in den Sumpf eingetragen wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Grobgut durch ein kryogenes Kältemittel direkt oder indirekt gekühlt wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als kryogenes Kältemittel flüssiger Stickstoff oder Kohlendioxid verwendet wird.

11. Verwendung der Pulver gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen.

12. Verwendung der Pulver gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 zur Herstellung von Composites.

25

30

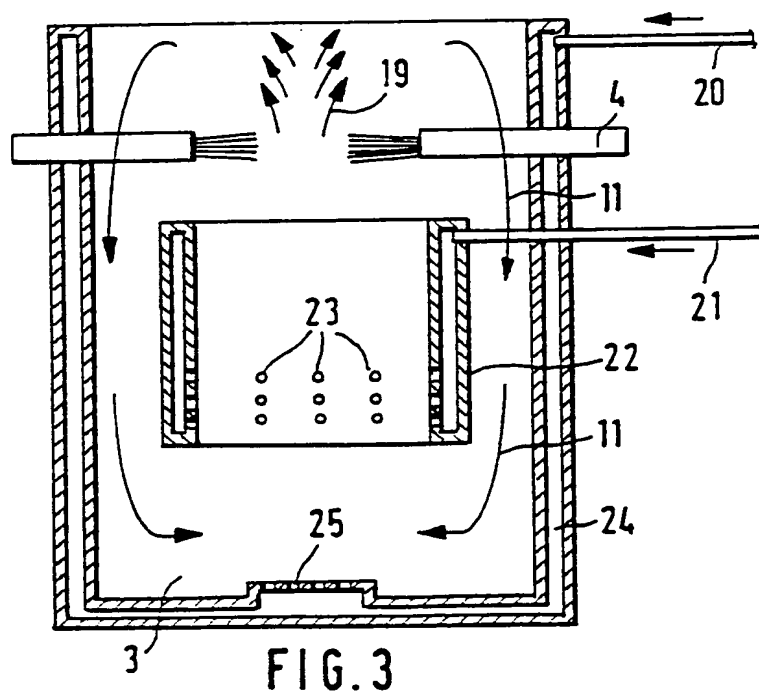
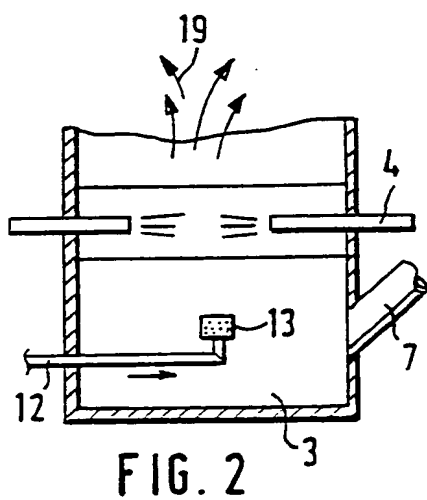
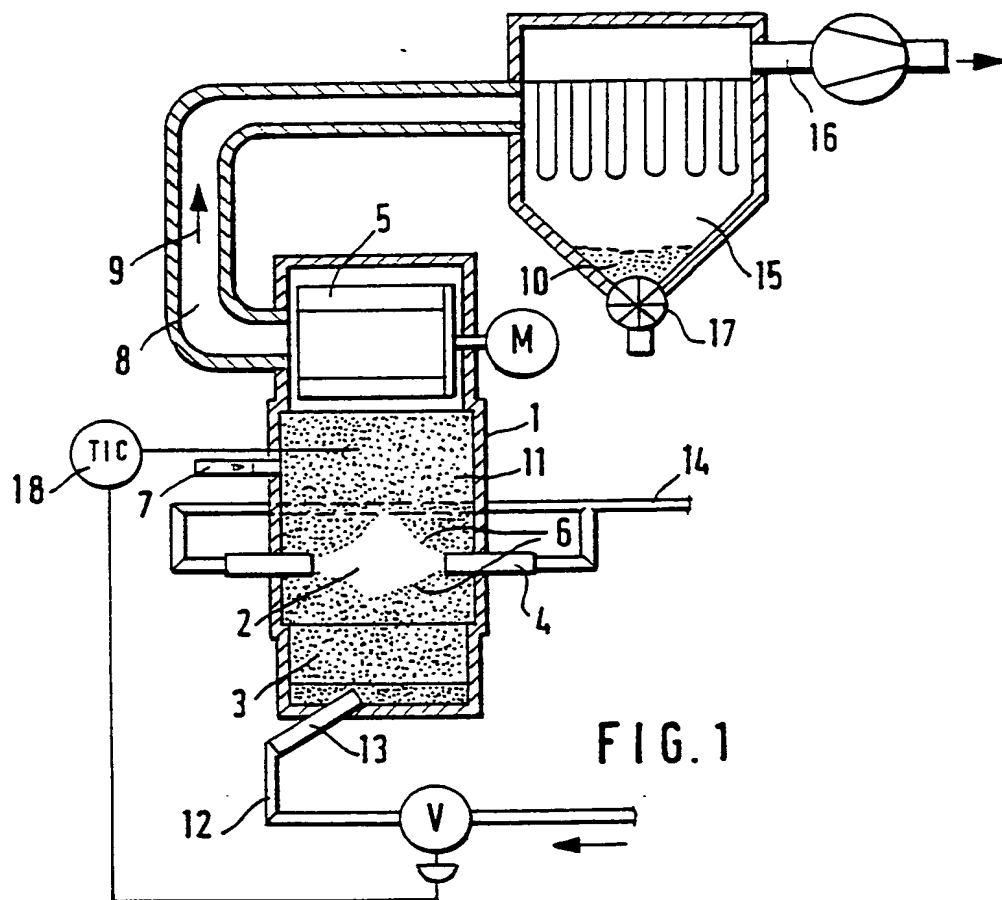
35

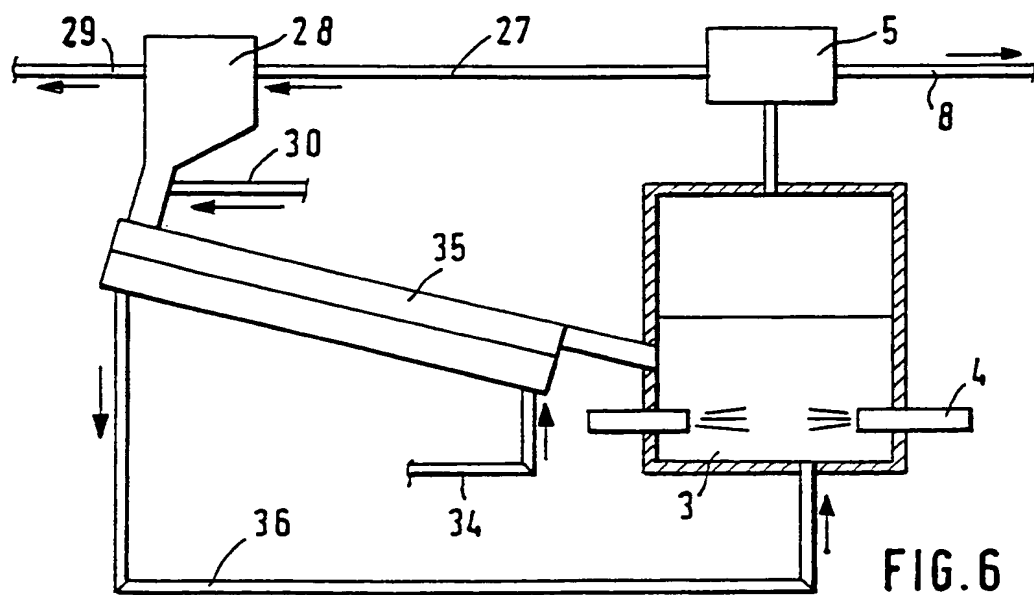
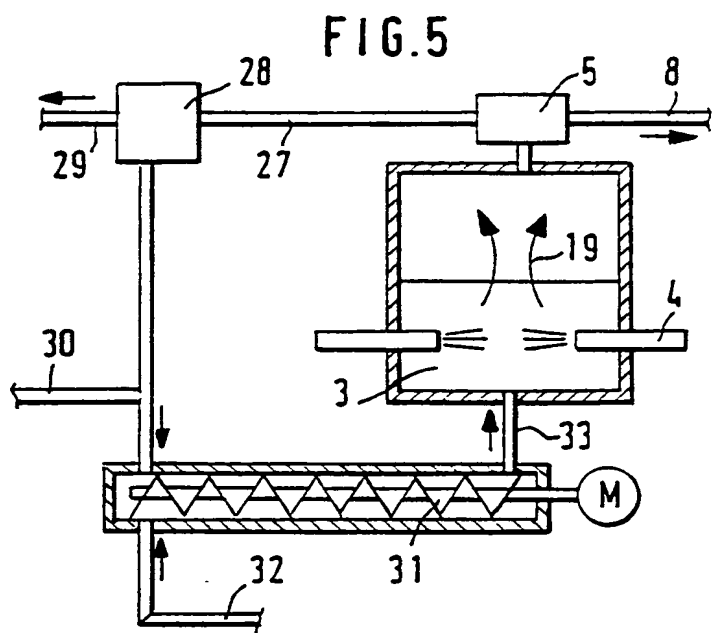
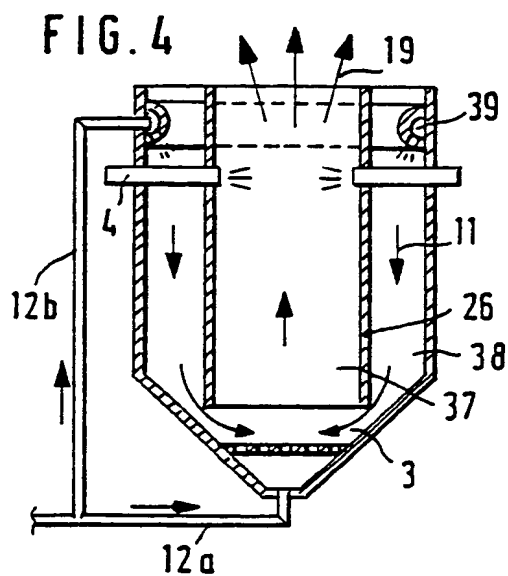
40

45

50

55







Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 377 170 A3**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 89123615.0

Int. Cl.⁵: **B29B 13/10**, B29B 9/12,
B29B 9/00, //B29K71/00

Anmeldetag: 21.12.89

Priorität: 31.12.88 DE 3844457

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.07.90 Patentblatt 90/28

Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE FR GB IT LI

Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 02.05.91 Patentblatt 91/18

Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
W-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

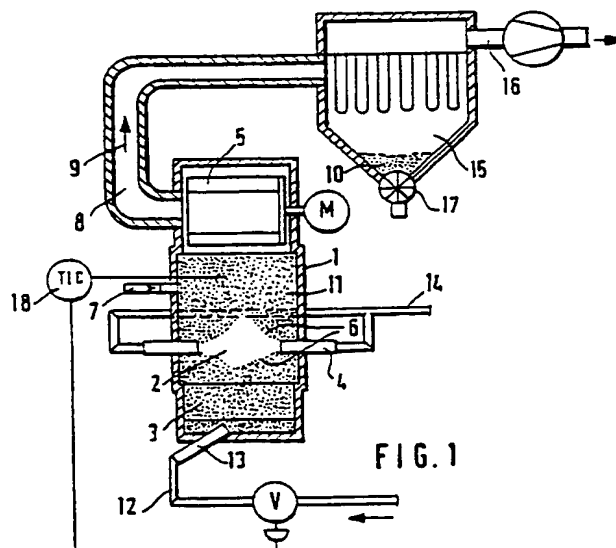
Erfinder: **Lücke, Andreas, Dr.**
Ober dem Mühlweg 4
W-6251 Waldbrunn 5(DE)
Erfinder: **Steidl, Dieter**
Ulmenstrasse 8
W-6238 Hofheim am Taunus(DE)

Feinkörniges Polyetherketonpulver, Verfahren zur dessen Herstellung und dessen Verwendung.

Feinkörniges Polyetherketonpulver, das eine Korngröße mit einem d_{50} -Wert von kleiner oder gleich $40 \mu\text{m}$ und eine Kornverteilungsbreite kleiner oder gleich $55 \mu\text{m}$ aufweist, wird durch Kaltmahlen von grobkörnigem Polyetherketon in einer Fließbett-Gegenstrahlmühle erhalten, die mit einer von Gasstrahlen beaufschlagten Mahlkammer (2), einer Mahlgutaufabeeinrichtung, einem Sieher (5) zur Trennung von Grob- (11) und Feingut (10) und ei-

nem Sumpf (3) unterhalb der Mahlkammer für zudo-
siertes Mahlgut und vom Sieher zurückströmendes
Grobgut versehen ist, wobei das Mahlgut und das
vom Sieher zurückströmende Grobgut durch ein
kryogenes Kältemittel gekühlt wird.

Die auf diese Weise erhaltenen Pulver werden
zur Herstellung von Oberflächenbeschichtungen
oder von Composites verwendet.



EP 0 377 170 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 89 12 3615

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
X,D	PLASTICS ENGINEERING, Band 44, Nr. 99, September 1988, Seite 63; "Pulverizing PEEK without cryogenics" ---	1-5	B 02 C 19/06 B 29 B 13/10
E	EP-A-0 362 525 (MESSER GRIESHEIM GmbH) * Insgesamt * ---	6-12	
Y	EP-A-0 139 279 (ALPINE AG) * Seite 1; Zusammenfassung; Abbildung 1 * ---	6-8	
Y	SOVIET INVENTIONS ILLUSTRATED, Woche 8431, 12. September 1984, Sektion J/M, Klasse J02/M22, Nr. 84-194530/31, Derwent Publications Ltd, London, GB; & SU-A-1060 199 (UKR SPEC. STEELFERR) 15-12-1983 ---	6-8	
A	ANTEC'88, CONFERENCE PROCEEDINGS OF THE SOCIETY OF PLASTICS ENGINEERS, Atlanta, 18-21. April 1988, Seiten 555-558; J. REILLY et al.: "Powder characterization and compaction of polyether-etherketone (PEEK)" * Table 3; Figur 3 * -----	1-2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
			B 02 C
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 14-02-1991	Prüfer STIERMAN E.J.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			